

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-347414
(P2000-347414A)

(43) 公開日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース (参考)
G 0 3 F 7/11		C 0 3 F 7/11	2 H 0 2 j
7/004	5 0 1	7/004	5 0 1
	5 0 4		5 0 4
7/027		7/027	
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 6 頁)			
(21) 出願番号	特願平11-154372	(71) 出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22) 出願日	平成11年6月1日 (1999. 6. 1)	(72) 発明者	菅田 祥樹 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	脇屋 和正 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
		(74) 代理人	100071825 弁理士 阿形 明 (外1名)
		Fターム (参考)	2H025 AA03 AB16 CB06 CB07 CC01 CC04 CC17 DA02 EA04 EA10 FA17

(54) 【発明の名称】 レジストパターン微細化用塗膜形成剤及びそれを用いた微細パターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 レジストパターン底部において不必要な架橋を生じたり、裾ひきが生じるのを抑制し、かつ垂直性の良好な断面形状をもち、ミキシングバックによる依存性の小さいパターンを与えるレジストパターン微細化用塗膜形成剤及び微細パターン形成方法を提供する。

【解決手段】 (A) (イ) 水溶性架橋剤や (ロ) 水溶性樹脂と、(B) 水溶性含窒素有機化合物とを含む組成物をレジストパターン微細化用塗膜形成剤として用いること、及び基板上に化学増幅型レジストを用いてレジストパターンを形成したのち、この上に上記パターン微細化用塗膜形成剤の塗膜を設け、加熱処理してレジストパターンと塗膜との界面に水不溶性の反応層を形成させ、次いで水系溶剤により塗膜の非反応部分を除去することにより、微細パターンを形成する方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (イ) 水溶性架橋剤及び(ロ) 水溶性樹脂の中から選ばれる少なくとも1種と、(B) 水溶性含窒素有機化合物とを含むレジストパターン微細化用塗膜形成剤。

【請求項2】 (B) 成分の含有量が、(A) 成分100重量部当り、1～20重量部である請求項1記載のレジストパターン微細化用塗膜形成剤。

【請求項3】 (B) 成分の水溶性含窒素有機化合物が、低級アルキルアミン及び低級アルカノールアミンの中から選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2記載のレジストパターン微細化用塗膜形成剤。

【請求項4】 (A) (イ) 成分の水溶性架橋剤が、イミノ基の水素原子がヒドロキシメチル基で置換されたグリコールウリルである請求項1、2又は3記載のレジストパターン微細化用塗膜形成剤。

【請求項5】 水溶性架橋剤がテトラ(ヒドロキシメチル)グリコールウリルである請求項4記載のレジストパターン微細化用塗膜形成剤。

【請求項6】 (A) (ロ) 成分の水溶性樹脂がポリビニルアセタール又はポリビニルピロリドンあるいはその両方である請求項1ないし5のいずれかに記載のレジストパターン微細化用塗膜形成剤。

【請求項7】 (A) 成分が、(イ) 成分1～35重量%と(ロ) 成分99～65重量%との組合せからなるものである請求項1ないし6のいずれかに記載のレジストパターン微細化用塗膜形成剤。

【請求項8】 さらに、(C) 分子内にフッ素原子とケイ素原子とを有する界面活性剤を、(A) 成分100重量部当り、0.01～1.0重量部の範囲で含む請求項1ないし7のいずれかに記載のレジストパターン微細化用塗膜形成剤。

【請求項9】 基板上に化学増幅型レジストからなる感光層を設け、画像形成露光後、現像処理してレジストパターンを形成させる工程、このレジストパターン上に、請求項1ないし8のいずれかに記載のレジストパターン微細化用塗膜形成剤を塗布し、レジストパターン微細化用塗膜を形成させる工程、加熱処理により、レジストパターンとレジストパターン微細化用塗膜との界面に水不溶性の反応層を形成させる工程、及び溶剤により、レジストパターン微細化用塗膜の非反応部分を除去する工程を順次施すことを特徴とする微細パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、化学増幅型レジストを用いてレジストパターンを形成させる際に、レジストパターン底部分においてそれ自体の不必要な架橋や、据ひきを生じることなく、垂直性に優れたパターン断面形状を有し、ミキシングバークの依存性が小さい微細なパターンを与えることができるレジストパターン微細化

用塗膜形成剤、及びこのものを用いて微細パターンを効率よく形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体デバイスの製造分野においては、デバイスの集積度の向上に伴い、製造プロセスに要求される配線層や絶縁層などの分離幅は、非常に微細化している。そのため、リソグラフィー技術で使用する活性線の短波長化が進み、遠紫外線、KrF又はArFのようなエキシマレーザー光などを用いた技術が中核となりつつある。一方、上記リソグラフィー技術においては、ホトレジストとして、化学増幅型レジストが使用されるようになってきた。この化学増幅型レジストは、放射線の照射により生成した酸の触媒作用を利用したレジストであって、高い感度と解像性を有し、放射線の照射により酸を発生する化合物、いわゆる酸発生剤の使用量が少なくてもよいという利点を有している。

【0003】 しかしながら、このようなリソグラフィー技術においても、露光波長の制約から、微細化には限界が生じるのを免れない。そのため、波長限界を超える微細パターンの形成を可能とするために、リソグラフィー技術で形成されたレジストパターン上に設けられる微細パターン形成材料やそれを用いた微細パターン形成方法についての改良が多数提案されている(特許第2723260号掲載公報、特開平6-250379号公報、特開平7-281449号公報、特開平10-73927号公報、特開平10-163093号公報)。

【0004】 この中で、特許第2723260号掲載公報に記載されている方法は、ポリメチルメタクリレートなどの電子線レジストをパターン化し、該レジストパターン上にポジ型レジストを塗布し、加熱処理することにより、該レジストパターンとポジ型レジスト層の境界に反応層を設け、ポジ型レジストの非反応部分を除去することにより、レジストパターンを微細化する方法であるし、特開平6-250379号公報に記載されている方法は、下層レジストパターンと上層レジストとの間に酸発生剤や酸による熱架橋を利用して反応層を形成させる方法であるし、特開平10-73927号公報に記載されている方法は、上層レジスト塗布液として、感光性成分を含まず、水溶性樹脂や水溶性架橋剤、あるいはこれらの混合物を水溶性溶媒に溶解した微細パターン形成材料を用いて半導体装置を製造する方法である。

【0005】 これらの方法は、感光性レジスト(下層レジスト)の波長限界を超え、微細パターン形成材料(上層レジスト)によるパターンの微細化を簡単に行うことができるという点で好ましいものであるが、例えばレジストパターンの底部分の不必要な部分まで微細パターン形成材料の架橋を生じたり、据ひき形状となったり、微細パターン形成材料の断面形状の垂直性が不良になったり、あるいは上層レジストパターンサイズが架橋を起すための加熱であるミキシングバークにより左右される

などの欠点があり、必ずしも十分に満足しうるものではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、通常のリソグラフィー技術により形成されたレジストパターンをより微細化するために用いられるものであって、レジストパターン底部分においてそれ自体の不必要な架橋を生じたり、裾ひきを生じるのを抑制し、かつ垂直性の良好な断面形状をもち、ミキシングベークの依存性が小さい微細なパターンを与えるレジストパターン微細化用塗膜形成剤、及びこのものを用いて微細パターンを効率よく形成する方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、微細パターン形成について鋭意研究を重ねた結果、水溶性架橋剤や水溶性樹脂と共に、水溶性含窒素有機化合物及び場合により特定の界面活性剤を含むレジストパターン微細化用塗膜形成剤を用いると、より微細なパターンを形成する場合においても、すぐれたパターンが形成されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、(A) (イ) 水溶性架橋剤及び(ロ) 水溶性樹脂の中から選ばれる少なくとも1種と、(B) 水溶性含窒素有機化合物と、場合により(C) 分子内にフッ素原子とケイ素原子とを有する界面活性剤とを含むレジストパターン微細化用塗膜形成剤、及び基板上に化学増幅型レジストからなる感光層を設け、画像形成露光後、現像処理してレジストパターンを形成させる工程、このレジストパターン上に、上記レジストパターン微細化用塗膜形成剤を塗布し、レジストパターン微細化用塗膜を形成させる工程、加熱処理により、レジストパターンとレジストパターン微細化用塗膜との界面に水不溶性の反応層を形成させる工程、及び溶剤により、レジスト微細化用塗膜の非反応部分を除去する工程を順次施すことを特徴とする微細パターン形成方法を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のレジストパターン微細化用塗膜形成剤においては、(A) 成分として、(イ) 水溶性架橋剤及び(ロ) 水溶性樹脂のいずれか一方、又はその両方が用いられる。上記(イ) 成分の水溶性架橋剤としては特に制限はなく、従来公知のものの中から適宜選択して用いることができる。この水溶性架橋剤の例としては、N位にヒドロキシアルキル基、好ましくはヒドロキシメチル基又はアルコキシアルキル基、好ましくはアルコキシメチル基あるいはこれらの両方を有するメラミン誘導体、尿素誘導体、エチレン尿素誘導体、ベンゾグアナミン誘導体及びグリコールウリル誘導体などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を

組み合わせて用いてもよいが、中でもイミノ基の水素原子がヒドロキシメチル基で置換されたグリコールウリル、すなわち、ヒドロキシメチル基4個を有するテトラ(ヒドロキシメチル)グリコールウリルが完全に水溶性であり、保存安定性に優れ、また、程良い架橋性を示し、さらに水溶性樹脂との混和性にも優れるので好ましい。このようなものとしては、例えば市販品「サイメル1172」(三井サイテック社製、商品名)として入手することができる。

【0010】一方、(ロ) 成分の水溶性樹脂としては特に制限はなく、従来公知のもの、例えば特開平10-73927号公報に記載されているものなどの中から、適宜選択して用いることができる。特にポリビニルアセタール及びポリビニルピロリドンが好適である。上記ポリビニルアセタールとしては、例えば市販品「エスレックKW-1」、「エスレックKW-3」(いずれも積水化学工業社製、商品名)として入手することができるし、ポリビニルピロリドンとしては、例えば市販品「Luviskol K-60(重量平均分子量160,000)」、「Luviskol K-80(重量平均分子量不明)」、「Luviskol K-90(重量平均分子量1,200,000)」(いずれもビー・エイ・エス・エフ社製、商品名)として入手することができる。これらの(ロ) 成分は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0011】本発明のレジストパターン微細化用塗膜形成剤においては、(A) 成分として、前記(イ) 成分のみを用いてもよいし、(ロ) 成分のみを用いてもよく、あるいは(イ) 成分と(ロ) 成分を併用してもよい。(イ) 成分と(ロ) 成分を併用する場合には、(イ) 成分1~35重量%及び(ロ) 成分99~65重量%の割合で用いるのが好ましく、特に(イ) 成分1~20重量%及び(ロ) 成分99~80重量%の割合で用いるのが好ましい。

【0012】本発明のレジストパターン微細化用塗膜形成剤において、(B) 成分として水溶性含窒素有機化合物が用いられるが、このものを配合することによって、断面形状の垂直性が良好で、より微細なパターンを与えることができる。

【0013】この(B) 成分の水溶性含窒素有機化合物としては、レジストパターン微細化用塗膜形成剤の調製に用いられる水系溶媒に溶解し、かつ前記(A) 成分と相容性を有するものであればよく、特に制限はない。このような水溶性含窒素有機化合物としては、脂肪族アミンなどが挙げられる。

【0014】この脂肪族アミンの例としては、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、イソプロピルアミンなどの低級アルキルアミン；モノエタノールアミン、ジエ

タノールアミン、トリエタノールアミン、ジ-*n*-プロパノールアミン、トリ-*n*-プロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどの低級アルカノールアミンが挙げられる。これらの中で、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの低級アルキルアミンや低級アルカノールアミンがパターン断面形状の垂直性の改善及びパターンサイズの微細化に有効であり、特に好ましい。

【0015】本発明のレジストパターン微細化用塗膜形成剤においては、この(B)成分の水溶性含窒素有機化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その含有量は、前記(A)成分100重量部当たり、1~20重量部の範囲が好ましい。この含有量が1重量部未満では(B)成分を添加した効果が十分に発揮されないおそれがあるし、20重量部を超えると酸が失活し、架橋反応が起こらない場合がある。添加効果及び架橋反応性を考慮すると、この(B)成分のより好ましい含有量は2~10重量%の範囲である。

【0016】本発明のレジストパターン微細化用塗膜形成剤は、前記(A)成分及び(B)成分を水系媒体に溶解した溶液の状態で用いられる。この水系媒体としては、通常、水が用いられるが、必要に応じ、本発明の目的が損なわれない範囲で、水と混和性のある有機溶剤例えばアルコールとの混合物も用いることができる。水系溶液中の該(A)成分の濃度としては、2~20重量%、特に3~10重量%の範囲が好ましい。

【0017】本発明のレジストパターン微細化用塗膜形成剤には、塗布性を向上させるために、必要に応じ(C)成分として、分子内にフッ素原子とケイ素原子とを有する界面活性剤を、前記(A)成分100重量部当たり、0.01~1.0重量部、好ましくは0.03~0.1重量部の範囲で含有させることができる。上記界面活性剤としては、パーフルオロアルキルエステル基とアルキルシロキサン基とオキシアルキレン基が結合した非イオン性のフッ素・シリコン系界面活性剤を好ましく挙げることができる。このような界面活性剤は、例えば市販品「メガファックR-08」(大日本インキ化学工業社製、商品名)として入手することができる。

【0018】次に、本発明の微細パターン形成方法は、レジストパターン形成工程、レジストパターン微細化用塗膜形成剤からなる塗膜形成工程、加熱処理工程及び非反応部分の除去工程から構成されている。

【0019】このレジストパターン形成工程は、基板上に酸発生剤を含む化学増幅型レジストからなる感光層を設け、画像形成露光後、現像処理してレジストパターンを形成させる工程である。上記化学増幅型レジストとしては、従来化学増幅型レジストとして慣用されているポジ型又はネガ型の中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。この化学増幅型レジストは、一般に

酸発生剤と、発生する酸の作用によりアルカリ水溶液に対する溶解性が変化する被膜形成成分とを基本成分とするものであって、ポジ型レジストにおいては、被膜形成成分として、通常tert-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基などの溶解抑制基で水酸基の一部を保護したポリヒドロキシシチレンなどが用いられている。一方、ネガ型レジストにおいては、被膜形成成分として、通常上記溶解抑制基で水酸基の一部を保護したポリヒドロキシシチレン、あるいはポリヒドロキシシチレンやノボラック樹脂などの樹脂成分に、メラミン樹脂や尿素樹脂などの酸架橋性物質を組み合わせたものが用いられている。

【0020】このような化学増幅型レジストを用いてレジストパターンを形成させる方法としては、従来慣用されているレジストパターン形成方法を用いることができる。例えばシリコンウエーハのような基板上に、化学増幅型レジストの溶液をスピンナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに縮小投影露光装置などにより、紫外線、deep-UV、エキシマレーザー光など所望のマスクパターンを介して照射するか、あるいは電子線により描画し、加熱する。次いで、これを現像液、例えば1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理することにより、レジストパターンを形成する。

【0021】次に、塗膜形成工程は、上記レジストパターン形成工程で得られたレジストパターン上に、前記本発明のレジストパターン微細化用塗膜形成剤の溶液を塗布し、塗膜を形成させる工程である。塗膜の形成方法としては、通常、スピンナーなどにより上記溶液を、レジストパターン上に塗布したのち、80~100℃程度の温度で30~90秒間程度加熱乾燥処理して、塗膜を形成させる。この塗膜の厚さとしては、0.1~0.5μm程度が有利である。

【0022】また、加熱処理工程はミキシングベークと呼ばれ、加熱処理により、レジストパターンとレジストパターン微細化用塗膜との界面に水不溶性の反応層を形成させる工程である。この際、加熱処理は、一般に90~130℃程度の温度において、60~120秒間程度行われる。これにより、レジストパターンから酸成分が上記塗膜に浸出して架橋反応を行い、レジストパターンと塗膜との界面に水不溶性の反応層が形成される。

【0023】最後の除去工程は、上記加熱処理工程で形成された水に不溶性の反応層を残し、上記塗膜の非反応部分を、水系溶剤により除去する工程である。この際、水系溶剤としては、一般に純水が用いられ、この純水で10~60秒間ゆすぐことにより、該非反応部分が除去される。

【0024】以上の工程により、レジストパターンよりさらに微細なパターンが形成される。レジストパターンはラインアンドスペースパターンでもよいし、ホールパ

ターンでもよいが、通常ホールパターンが用いられる。

【0025】

【発明の効果】本発明のレジストパターン微細化用塗膜形成剤は、化学増幅型レジストを用いて、通常のリソグラフィ技術により形成されたレジストパターンをより微細化するために用いられるものであって、レジストパターン底部分においてそれ自体の不必要な架橋を生じたり、裾ひきが生じるのを抑制し、かつ垂直性の良好な断面形状を有し、ミキシングベークの依存性の小さいパターン断面形状が得られると共に、一層のパターンサイズの微細化が可能になるという効果を奏する。

【0026】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0027】実施例1

テトラ（ヒドロキシメチル）グリコールウリル（三井サイテック社製、商品名「サイメル1172」）2重量部、ポリビニルアセタール樹脂（積水化学工業社製、商品名「エスレックKW-3」）98重量部、トリエチルアミン6重量部及び非イオン性フッ素・シリコン系界面活性剤（大日本インキ化学工業社製、商品名「メガファックR-08」）0.05重量部を水2014重量部に溶解し、固形分5重量%の水溶液とした。次いで、孔径が0.2 μ mのメンブランフィルターを用いてろ過することによって、レジストパターン微細化用塗膜形成剤の溶液を得た。この溶液を密閉した褐色ビンにて25℃で放置したところ、180日過ぎても析出物の発生はない。次に、シリコンウエーハ上に化学増幅型ポジ型レジストの溶液である商品名「TDUR-P015」（東京応化工業株式会社製、酸発生剤と溶解抑制基で置換されたポリヒドロキシスチレンを含有する）をスピンナー塗布して、80℃で90秒間乾燥処理を行い、膜厚0.7 μ mのレジスト層を形成した。次に、縮小投影露光装置FPA-3000EX3（キャノン社製）により、KrFエキシマレーザー光をマスクを介して選択的に照射したのち、110℃で90秒間加熱処理し、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で65秒間バドル現像することにより、0.22 μ mのポジ型のレジストホールパターンを得た。次いで、前記のパターン微細化用塗膜形成剤の溶液を上記レジストホールパターン上にスピンナー塗布して、85℃で60秒間乾燥処理を行い、膜厚0.2 μ mの塗膜を形成した。次に118℃で90秒間ミキシングベークを行い、その後、純水で20秒間ゆすぐことにより、0.13 μ mホールパターンが基板から垂直な良好な形状で、基板底部まで解像された。また、ミキシングベークの1℃当りのパターンサイズの変化量を求めたところ10nm/℃であった。

【0028】実施例2

実施例1において、トリエチルアミンの代わりにモノエタノールアミンを用いた以外は、実施例1と同様にして固形分5重量%の水溶液とした。次いで、孔径が0.2 μ mのメンブランフィルターを用いてろ過することによって、レジストパターン微細化用塗膜形成剤の溶液を得た。この溶液を密閉した褐色ビンにて25℃で放置したところ、180日過ぎても析出物の発生はない。次に、実施例1と同様にしてシリコンウエーハ上に0.22 μ mのポジ型のレジストホールパターンを形成したのち、前記パターン微細化用塗膜形成剤の溶液を用い、実施例1と同様な操作を行ったところ、0.13 μ mホールパターンが基板から垂直な良好な形状で、基板底部まで解像された。また、パターンサイズの変化量は10nm/℃であった。

【0029】実施例3

実施例1において、ポリビニルアセタール樹脂98重量部の代わりに、ポリビニルピロリドン（ビー・エイ・エス・エフ社製、商品名「Luviskol K-90」）100重量部を用い、かつテトラ（ヒドロキシメチル）グリコールウリルを用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして、固形分5重量%の水溶液とした。次いで、孔径が0.2 μ mのメンブランフィルターを用いてろ過することによって、レジストパターン微細化用塗膜形成剤の溶液を得た。この溶液を密閉した褐色ビンにて25℃で放置したところ、180日過ぎても析出物の発生はない。次に、実施例1と同様にしてシリコンウエーハ上に0.22 μ mのポジ型のレジストホールパターンを形成したのち、前記パターン微細化用塗膜形成剤の溶液を用い、ミキシングベーク温度を118℃から124℃に変えた以外は、実施例1と同様な操作を行ったところ、0.16 μ mホールパターンが基板から垂直な良好な形状で基板底部まで解像された。また、パターンサイズの変化量は10nm/℃であった。

【0030】比較例1

実施例1において、テトラ（ヒドロキシメチル）グリコールウリルの量を15重量部に、ポリビニルアセタール樹脂の量を85重量部に変え、かつトリエチルアミンを用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして固形分5重量%の水溶液とした。次いで、孔径が0.2 μ mのメンブランフィルターを用いてろ過することによって、レジストパターン微細化用塗膜形成剤の溶液を得た。この溶液を密閉した褐色ビンにて25℃で放置したところ、180日過ぎても析出物の発生はない。次に、実施例1と同様にしてシリコンウエーハ上に0.22 μ mのポジ型のレジストホールパターンを形成したのち、前記パターン微細化用塗膜形成剤の溶液を用い、実施例1と同様な操作を行ったところ、基板底部は架橋しており、完全には解像されなかった。又、その際のホールパターンのサイズは0.15 μ mであった。また、パターンサイズの変化量は20nm/℃であった。

【0031】比較例2

実施例3において、トリエチルアミンを用いなかったこと以外は、実施例3と同様にして固形分5重量%の水溶液とした。次いで、孔径が0.2 μ mのメンブランフィルターを用いてろ過することによって、レジストパターン微細化用塗膜形成剤の溶液を得た。この溶液を密閉した褐色ビンにて25℃で放置したところ、180日過ぎても析出物の発生はない。次に、実施例1と同様にし

て、シリコンウエーハ上に0.22 μ mのポジ型のレジストホールパターンを形成したのち、前記パターン微細化用塗膜形成剤の溶液を用い、ミキシングベーク温度を118℃から124℃に変えた以外は、実施例1と同様な操作を行ったところ、基板底部分は架橋しており、完全には解像されなかった。また、パターンサイズの変化量は20nm/℃であった。